Заслуживает внимания тот факт, что у данного полимера при сравнительно большом сопротивлении наблюдается малая энергия активации, т. е. для полифенилентиоэфира не наблюдается «компенсационного эффекта», обнаруженного у органических полупроводников [14, 15].

Выводы

Получены образцы полифенилентиоэфира, отличающиеся по величине молекулярного веса в 4 раза и определены их удельная электропроводность и энергия активации. Показано, что как низкомолекулярный, так и высокомолекулярный образцы полимеров имеют одинаковую электропроводность при комнатной температуре и энергию активации электропроводности.

Всесоюзный научно-исследовательский институт монокристаллов

Поступила в редакцию
30 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Химия и технология полимеров, 1960, № 7—8, 196.
2. А. А. Берлин, Хим. пром-сть, 1960, № 5, 375.
3. В. А. Каргин, А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. С. Полак, Б. Э. Давыдов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 5, 507, 1960.
4. А. Я. Гельфман, Р. Г. Лузан, Л. Н. Веселовская, И. И. Николаева, Техническая и экономическая информация. Пром-сть хим. реактивов. Электрофизические свойства полимеров. изд-во ИРЕА, вып. 2 (8), 1965.
5. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, Б. И. Лиогонький, А. М. Рубинштейн, Докл. АН СССР, 143, 1355, 1962.
6. Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко, А. Д. Гофман, Ж. органич. химии, 27, 758, 1957.
7. Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко, Р. С. Попова, Реакционная способность органических соединений. Тарту, т. 1, 1964, стр. 20.
8. А. В. Топчиев, В. В. Коршак, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, 147, 645, 1962.
9. R. Lenz, W. Carrington, C. Handlvist, J. Polymer Sci., 41, 333, 1959.
10. Т. Цурута, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
11. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд-во иностр. лит., 1963.
12. Органические полупроводники, под ред. А. В. Топчиева, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 143.
13. Н. П. Комарь, Ж. аналит. химии, 7, 325, 1952.
14. В. Л. Тальрозе, Л. А. Блюменфельд, Докл. АН СССР, 135, 1450, 1960.
15. А. Я. Гельфман, Р. Г. Лузан, Докл. АН СССР, 168, 137, 1966.

УДК 678.01:53:678.84

ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

М. Ш. Ягфаров, З. Г. Гизатуллина, В. С. Ионкин

Своеобразие физических свойств полиорганосилоксанов (ПОС) (таких, например, как высокая сжимаемость, незначительная зависимость вязкости от температуры, низкие величины поверхностного натяжения и т. д.) определяется особенностями строения этих полимеров. Однако несмотря на значительное количество работ, посвященных изучению структуры ПОС, в настоящее время единое мнение в этом вопросе еще не достигнуто. Некоторые исследователи приписывают молекулам ПОС спирале-

видную структуру [1], другие объясняют особенность свойств этих полимеров только исключительной гибкостью полисилоксановых цепей [2]. В связи с большим теоретическим и практическим значением этого вопроса дальнейшее изучение строения этих полимеров представлят существенный интерес.

Нами при исследовании методом количественной термографии [3] полидиметилсилоксанов типа СКТ относительно невысокого молекулярного веса (25 000) в области низких температур обнаружен двойной эффект плавления. В настоящем сообщении рассматриваются условия, при которых происходит раздвоение эффекта и изменение тепловых параметров в зависимости от температуры кристаллизации.

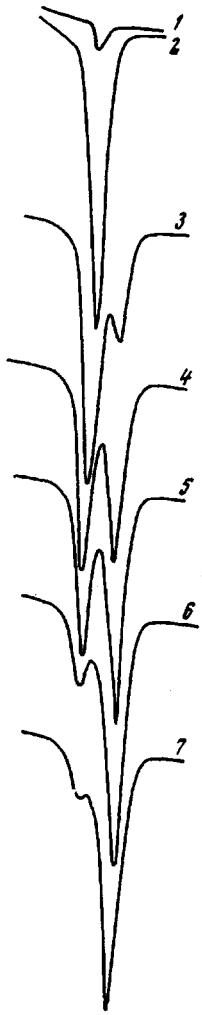

Рис. 1. Пики плавления на термограммах полидиметилсилоксана, изотермически закристаллизованного при различных температурах: *1* — 60, *2* — 66, *3* — 80; *4* — —86; *5* — —88, *6* — —100 и *7* — —107°

Опыты проводили следующим образом. Образец в тонкостенном медном стакане вместе с блоком быстро охлаждали в жидком азоте до нужной температуры, затем термостатировали (с точностью ±2°) в течение 10 минут. Температуру термостатирования и процесс изменения температуры при первоначальном охлаждении регистрировали на термограмме. После этого образец в блоке равномерно нагревали, начиная от температуры термостатирования, до окончания плавления.

Тепловой эффект плавления раздваивается при кристаллизации в области температур от —75 до —115°. При изотермической кристаллизации, проведенной в начале этого интервала, появляется небольшой второй эффект плавления в области более высоких температур. В дальнейшем по мере изменения температуры кристаллизации соотношение величин раздвоенных частей теплового эффекта плавления закономерно изменяется: понижение температуры кристаллизации приводит к увеличению высокотемпературного теплового эффекта и уменьшению низкотемпературного. На рис. 1 приведены некоторые термограммы, полученные при различных температурах кристаллизации.

По способу, описанному в работе [3], определяли степень кристалличности образцов, полученных при различных температурах термостатирования. Результаты представлены на рис. 2. При термостатировании в течение 10 мин. кристаллизация начинается около —60° и достигает максимума (в изотермических условиях) при —80°. Наибольшая степень кристалличности при этом составляет 70%. В дальнейшем по мере понижения температуры кристаллизации степень кристалличности несколько уменьшается. Погрешность измерений кристалличности в этих опытах составляла 3—4%.

Для случаев образования двойных пиков представляло интерес подсчитать вклад, вносимый каждым из них в общую кристалличность. Результаты приведены на рис. 3. Как видно из кривой *1* этого графика, содержание в общей массе кристаллических образований с высокотемпературным эффектом плавления закономерно растет с понижением температуры термостатирования, достигая максимума (58%) при —105°. Количество кристаллических образований с более низкой температурой плавления (рис. 3, кривая *2*) уменьшается с понижением температуры термостатирования и полностью исчезает около —110°.

На рис. 4, *а* представлены результаты измерения теплоемкости перед плавлением (при температуре $-54 \pm 2°$). Значение теплоемкости падает по мере уменьшения температуры термостатирования, что свидетельствует, очевидно, о понижении подвижности молекул в условиях, когда кристаллы образованы при более низких температурах.

Температура начала плавления уменьшается с понижением температуры кристаллизации (рис. 4, *б*), что соответствует обычным закономерностям кристаллизации полимеров.

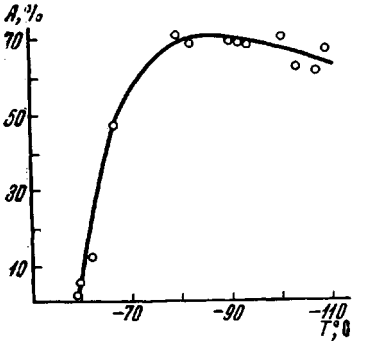

Рис. 2

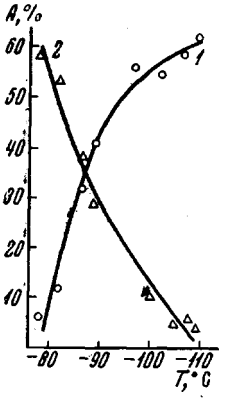

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость общей кристалличности образцов (A) от температуры изотермической кристаллизации

Рис. 3. Зависимость содержания в общей массе образца кристаллических образований с более высокой (*1*) и более низкой (*2*) температурой плавления. A — степень кристалличности

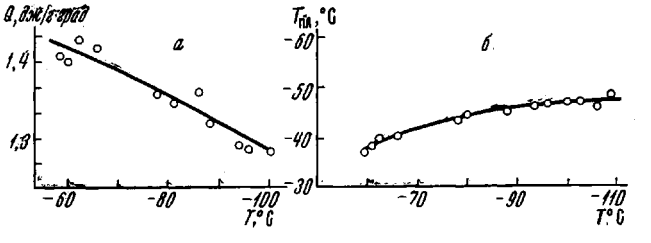

Рис. 4. Зависимость значения теплоемкости перед плавлением (*а*) и начала температуры плавления (*б*) от температуры изотермической кристаллизации

Несколько необычным представляется по сравнению с примерами, приводимыми в литературе [4—6], относительное увеличение высокотемпературного пика при понижении температуры кристаллизации. Можно сделать предположение, что это связано с особенностями структуры полидиметилсилоксана. Однако решение данного вопроса требует дальнейших исследований.

Выводы

При плавлении образованных в изотермических условиях кристаллов полидиметилсилоксана типа СКТ (мол. вес 25 000) обнаружен двойной эффект плавления. Методом количественной термографии установлен температурный интервал кристаллизации, в котором эффект плавления на термограмме раздваивается. Рассмотрены в зависимости от температуры кристаллизации соотношение кристаллических образований, степень кри-

сталличности, изменение теплоемкости и температуры плавления. Показано, что соотношение кристаллических образований при изменении температуры кристаллизации меняется несколько необычно: с уменьшением температуры кристаллизации доля кристаллических образований, плавящихся при более высокой температуре, увеличивается. Высказано предположение, что это связано с особенностями строения полидиметилсилоксанов.

Институт органической
и физической химии им. А. Е. Арбузова
АН СССР

Поступила в редакцию
30 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Warrick, M. Hunter, A. Barky, Industr. and Engng Chem., 44, 2196, 1952.
2. Р. М. Милс, Ф. М. Льюис, Силиконы, изд-во «Химия», 1964.
3. М. Ш. Ягфаров, Высокомолек. соед., A10, 1264, 1968.
4. W. Cooper, D. Eaves, G. Vanghan, Polymer, 8, 273, 1967.
5. M. Iaffe, B. Wunderlich, Kolloid-Z., 216—217, 203, 1967.
6. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Успехи химии, 36, 142, 1967.

УДК 678.01:53:678.743-13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПОСОБА ПРИСОЕДИНЕНИЯ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА К ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДЕ И СОПОЛИМЕРАХ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

В. Л. Максимов, Э. Г. Зотиков

При образовании молекул поливинилиденфторида (ПВДФ) мономерные звенья могут присоединяться к концу растущей полимерной цепи двумя способами: «головой» ($R—CF_2—CH_2—$) и «хвостом» ($R—CH_2—CF_2—$). В работах [1, 2] на основании анализа спектра ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ПВДФ показано, что присоединение звеньев винилиденфторида (ВДФ) к полимерной цепи происходит на 95% одним из двух способов. Однако анализ спектра ПВДФ не позволяет сделать выбора преимущественного способа присоединения. В данной работе показано, что анализ спектров ЯМР сополимеров ВДФ и тетрафторэтилена (ТФЭ) позволяет сделать такой выбор.

На рис. 1 приведены области спектров ЯМР фтора ПВДФ и сополимеров ВДФ и ТФЭ, соответствующие соединениям звеньев ВДФ «голова к хвосту» (линия *A* — 14,1 м.д. по отношению к CFCOOH) и «хвост к хвосту» (линия *B* — 16,8 м.д.). Спектры получены на частоте 37,6 *Мгц*.

Линии *A* и *B*, как показано в работах [1, 2], могут быть отнесены соответственно к структурам ($—CF_2CH_2CF_2CH_2CF_2—$) и ($—CF_2CH_2CF_2 \times \times CH_2CH_2—$). Поскольку звенья ВДФ могут присоединяться к полимерной цепи двумя способами, сополимеры ВДФ и ТФЭ можно рассматривать как трехкомпонентные. Если обозначить звено ВДФ, присоединяющееся к полимерной цепи группой CH_2 («хвостом»), через 0, звено ВДФ, присоединяющееся группой CF_2 («головой»), через 1 и звено ТФЭ через 2, то можно сопоставить линии *A* и следующие последовательности из трех мономерных звеньев: 000, 200, 111, 112; линии *B* — и последовательности 100 и 110.